

触媒表面反応パラメーターに関する一般則の確立

著者	高田 恭雅
URL	http://hdl.handle.net/10236/00028861

触媒表面反応パラメーターに関する一般則の確立

関西学院大学大学院理工学研究科

物理学専攻小倉研究室 高田恭雅

1. 緒言

触媒反応においては反応系・触媒材料・触媒表面構造等のパラメーターが多く、その複雑さが反応機構の本質的解明を困難にしている。中でも制御が難しい触媒表面構造の依存性を分類して一般化できれば、未知の触媒系であっても表面反応機構を作成・解析し、触媒構造を含めた設計指針を得ることが容易となる。本研究では触媒表面構造の依存性を考慮した吸着エネルギーの一般則化を試みた。触媒表面構造、吸着サイトは GCN (generalized coordination number)¹⁾を用いて数値化し、他に d-band center 等を記述子として、以前に我々の研究室で計算された Ni の局所表面モデルを用いた炭化水素化学種の吸着エネルギーのデータ²⁾を用いて一般化式の妥当性の検証を行った。さらに、一般化式により得た反応物および生成物の吸着エネルギーを元に表面反応エネルギーを推算し、その精度について検証した。

2. 計算手法

吸着エネルギーの計算には平面波基底、擬ポテンシャル法に基づいた密度汎関数法 (DFT) 計算ソフト CASTEP を用いた。計算諸条件の詳細は以前の報告²⁾を参照されたい。図 1 に示すような Ni 局所表面モデルを用いて、様々な特異サイトにおける吸着エネルギーを見積もった。

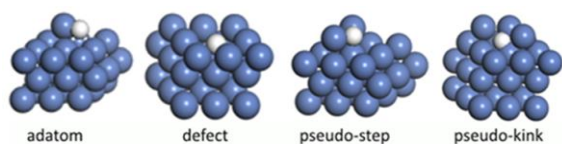


Fig. 1. 局所表面モデル (白は吸着種, 青色は Ni 原子)

吸着エネルギーは吸着している金属原子の配位数に影響を受けることが知られている。この配位数のカウント手法に GCN を用いた。式中の $cn(j)$ は活性サイトから最近接および第 2 近接金属原子の配位数を、 cn_{max} はバルク内の金属原子の配位数を示す。

$$GCN(i) = \sum_{j=1}^n \frac{cn(j)}{cn_{max}}$$

3. 結果と考察

近年の文献³⁾を参考に、吸着エネルギー E_{ads} は以下の式(1)のように表されると仮定した。

$$E_{ads} = (0.01 \times GCN + 0.06) \times (W - W_0)^2 + (0.78 \times Val. + X) \times \epsilon_d \quad (1)$$

第一項は電荷移動による結合の安定化を示しており、 W , W_0 はそれぞれ金属触媒表面および吸着種の仕事関数であり、その差の二乗が電荷移動量に比例する。また、電荷移動量と GCN に線形性が見られたことから、その比例定数がさらに GCN に依存すると仮定した。第二項は電子軌道の重なりによる相互作用の大きさを示しており、d-band center に依存する。また、触媒表面と結合している吸着種内原子の価数 (Val.) とは線形関係が見られたが、その原子の種類によって絶対値(X)は異なるとした。これらのことから(1)式中の係数部分を既存のデータ²⁾に対して多項式 fitting することにより算出した。図 2 に DFT 計算と一般化式との比較を示すが、吸着種やサイトの種類に依らずある程度の一致が得られた。

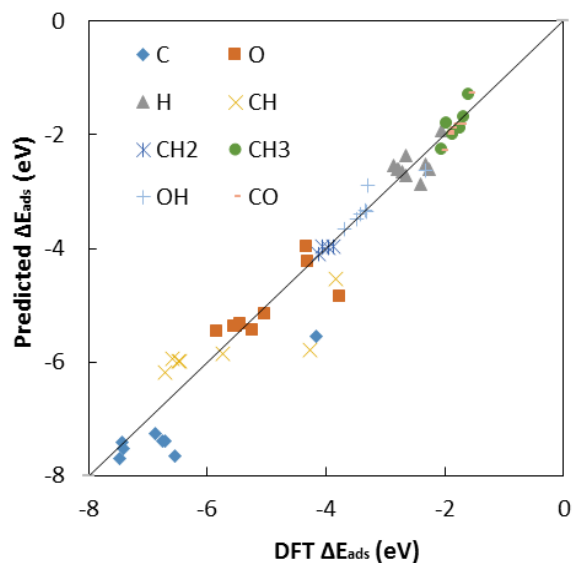


Fig. 2. 一般則による推測値と DFT 計算値の比較

この(1)式から求めた反応物および生成物の吸着エネルギーと切断される結合のエネルギーを用いて、炭化水素系化学種の表面解離反応における反応エネルギーを推算し、DFT 計算結果と比較することで精度の検証を行った。切断される結合エネルギーの種類を詳細に分類すれば、反応エネルギーも十分予測可能であることが分かった。

1) Z. Zhonglong et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28125 (2016)

2) 小谷, 小倉, 第 118 回触媒討論会 A, 1F13 (2016)

3) X. Shen et al., *Chem. Phys.*, **19**, 12628 (2017)